

[MENU](#)[SEARCH](#)[INDEX](#)[DETAIL](#)[JAPANESE](#)

1 / 1

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-278143

(43)Date of publication of application : 27.09.2002

(51)Int.Cl.

G03G 9/08  
G03G 9/087  
G03G 9/09  
G03G 15/01  
G03G 15/16

(21)Application number : 2001-079789

(71)Applicant : RICOH CO LTD

(22)Date of filing : 21.03.2001

(72)Inventor : UCHINOKURA OSAMU  
FUSHIMI HIROYUKI  
YAGI SHINICHIRO  
MINAMITANI TOSHIKI

## (54) FULL-COLOR, IMAGE FORMING METHOD

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method and a device for image formation which solve problems of transfer absence, a dust image due to toner, etc., caused during contact transfer by a full-color image formation system using an intermediate transfer system and obtain well-color-balanced high picture quality, and to provide stable images not only in the beginning, but also thereafter.

SOLUTION: For color development, (a) the toner contains three kinds of additives, i.e., (1) silica of 0.01 to 0.03  $\mu\text{m}$  in primary particle size after hydrophobic processing, (2) titanium oxide of 0.01 to 0.03  $\mu\text{m}$  in primary particle size and 60 to 140  $\text{m}^2/\text{g}$  in specific surface area after hydrophobic processing, and (3) of 30 to 150  $\text{m}^2/\text{g}$  in specific surface area and 100 to 250  $\text{g}/\text{l}$  in bulk density after hydrophobic processing.

(b) When toner in early processing order of cyan and magenta is denoted as A and toner in later processing order is denoted as B, the additive (1) is added to A more than to B, (c) the absolute value  $|\text{QA}/\text{m}|$  of the toner electrostatic charging quantity at this time is larger than  $|\text{QB}/\text{m}|$ , and (d) secondary transfer is carried out while a transfer device applied with a transfer bias is made to abut to  $\geq 3 \text{ g}/\text{cm}$ .

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2002-278143  
(P2002-278143A)

(43) 公開日 平成14年9月27日 (2002.9.27)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームト* (参考)
G 0 3 G 9/08	3 7 4	G 0 3 G 9/08	3 7 4 2 H 0 0 5
	3 7 5		3 7 5 2 H 0 3 0
9/087		15/01	1 1 4 A 2 H 2 0 0
9/09		15/16	1 0 3
15/01	1 1 4	9/08	3 2 1
審査請求 未請求 請求項の数26 O L (全 19 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2001-79789 (P2001-79789)

(22) 出願日 平成13年3月21日 (2001.3.21)

(71) 出願人 000006747

株式会社リコー

東京都大田区中馬込1丁目3番6号

(72) 発明者 内野倉 理

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式  
会社リコー内

(72) 発明者 伏見 寛之

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式  
会社リコー内

(74) 代理人 100078994

弁理士 小松 秀岳 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フルカラー画像形成方法

(57) 【要約】

【課題】 中間転写方式を用いたフルカラーの画像形成方式において、当接転写時に発生する転写抜けやトナーによるチリ画像等の問題点を解決し、カラーバランスのとれた高画質が得られる画像形成方法および装置を提供する。又、初期ならず経時においても安定な画像を提供する。

【解決手段】 カラー現像において、

a. ) 下記3種の外添剤を含有するトナーであり、

①一次粒子径0.01~0.03  $\mu\text{m}$ の疎水化处理されたシリカ

②一次粒子径0.01~0.03  $\mu\text{m}$ で比表面積60~140  $\text{m}^2/\text{g}$ の疎水化处理された酸化チタン

③比表面積30~150  $\text{m}^2/\text{g}$ 、嵩密度100~250  $\text{g/l}$ の疎水化处理されたシリカ

b. ) シアンとマゼンタの現像順の早いほうのトナーをA、現像順の遅いほうのトナーをBとしたとき、外添剤

①の添加量がA>B、

c. ) このときのトナー帯電量の絶対値  $|Q_A/m| > |Q_B/m|$ 、

d. ) 2次転写は転写バイアスが印加された転写装置を3  $\text{g/cm}$ 以上で当接させて転写する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 イエロー、シアン、マゼンタ、黒の4色の現像部を有し、それぞれについて像担持体上に静電潜像を形成し、これを各々のトナーで現像し、該像担持体上のトナー像を中間転写体に一次転写する工程を行ったあと、該中間転写体上のトナー像を一括して転写部材に2次転写し、転写部材上のトナーを定着する際、フルカラーの再現をイエロー、シアン、マゼンタの3色重ねで行い、黒のみ単色で使用するフルカラー画像形成方法において、

a. ) カラートナーは少なくとも結着樹脂、着色材を含有し、更に少なくとも下記の3種類の外添剤を少なくとも含有するトナーであり、

①一次粒子径0.01~0.03 $\mu$ mの疎水化処理されたシリカ

②一次粒子径0.01~0.03 $\mu$ mで比表面積60~140 $m^2/g$ の疎水化処理された酸化チタン

③比表面積30~150 $m^2/g$ 、嵩密度100~250 $g/l$ の疎水化処理されたシリカ

b. ) シアンとマゼンタの現像順の早いほうのトナーをA、現像順の遅いほうのトナーをBとしたとき、外添剤のうちの①の添加量がA>B、

c. ) このときのトナー帯電量の絶対値 $|Q_A/m|$ 、 $|Q_B/m|$ が $|Q_A/m| > |Q_B/m|$

d. ) 2次転写は転写バイアスが印加された転写装置を3 $g/cm$ 以上で当接させて、トナー像を転写部材へ転写する方式

であることを特徴とするフルカラー画像形成方法。

【請求項2】 イエロー、シアン、マゼンタ、黒の4色の現像部を有し、それぞれについて像担持体上に静電潜像を形成し、これを各々のトナーで現像し、該像担持体上のトナー像を中間転写体に一次転写する工程を行ったあと、該中間転写体上のトナー像を一括して転写部材に2次転写し、転写部材上のトナーを定着するフルカラー画像形成方法において、

a. ) カラートナーは少なくとも結着樹脂、着色材を含有し、更に少なくとも下記の3種類の外添剤を少なくとも含有するトナーであり、

①一次粒子径0.01~0.03 $\mu$ mの疎水化処理されたシリカ

②一次粒子径0.01~0.03 $\mu$ mで比表面積60~140 $m^2/g$ の疎水化処理された酸化チタン

③比表面積30~150 $m^2/g$ 、嵩密度100~250 $g/l$ の疎水化処理されたシリカ

b. ) シアン、マゼンタ、黒のうちのもっとも現像順の早いトナーをA、2番目のトナーをB、最も現像順の遅いトナーをCとしたとき、外添剤のうちの①の添加量がA>B>Cであり、

c. ) このときのトナー帯電量の絶対値 $|Q_A/m|$ 、 $|Q_B/m|$ 、 $|Q_C/m|$ が $|Q_A/m| > |Q_B/m|$

$> |Q_C/m|$

d. ) 2次転写は転写バイアスが印加された転写装置を3 $g/cm$ 以上で当接させて、トナー像を転写部材へ転写する方式

であることを特徴とするフルカラー画像形成方法。

【請求項3】 イエロー、シアン、マゼンタ、黒の4色の現像部を有し、それぞれについて像担持体上に静電潜像を形成し、これを各々のトナーで現像し、該像担持体上のトナー像を中間転写体に一次転写する工程を行ったあと、該中間転写体上のトナー像を一括して転写部材に2次転写し、転写部材上のトナーを定着するフルカラー画像形成方法において、

a. ) カラートナーは少なくとも結着樹脂、着色材を含有し、更に少なくとも下記の3種類の外添剤を少なくとも含有するトナーであり、

①一次粒子径0.01~0.03 $\mu$ mの疎水化処理されたシリカ

②一次粒子径0.01~0.03 $\mu$ mで比表面積60~140 $m^2/g$ の疎水化処理された酸化チタン

③比表面積30~150 $m^2/g$ 、嵩密度100~250 $g/l$ の疎水化処理されたシリカ

b. ) イエロー、シアン、マゼンタ、黒のうちのもっとも現像順の早いトナーをA、2番目のトナーをB、3番目のトナーをC、最も現像順の遅いトナーをDとしたとき、外添剤のうちの①の添加量がA>B>C>Dであり、

c. ) このときのトナー帯電量の絶対値 $|Q_A/m|$ 、 $|Q_B/m|$ 、 $|Q_C/m|$ 、 $|Q_D/m|$ が $|Q_A/m| > |Q_B/m| > |Q_C/m| > |Q_D/m|$

d. ) 2次転写は転写バイアスが印加された転写装置を3 $g/cm$ 以上で当接させて、トナー像を転写部材へ転写する方式

であることを特徴とするフルカラー画像形成方法。

【請求項4】 前記現像部が非磁性一成分現像方式であることを特徴とする、請求項1~3のいずれかに記載のフルカラー画像形成方法。

【請求項5】 前記中間転写体が中間転写ベルトであることを特徴とする請求項1~4のいずれかに記載のフルカラー画像形成方法。

【請求項6】 前期像担持体が感光体ベルトであることを特徴とする請求項1~5のいずれかに記載のフルカラー画像形成方法。

【請求項7】 中間転写部材にステアリン酸亜鉛を微量塗布することを特徴とする請求項1~5のいずれかに記載のフルカラー画像形成方法。

【請求項8】 前記結着樹脂がポリエステル樹脂または／及びまたはポリオール樹脂であることを特徴とする請求項1~7のいずれかに記載のフルカラー画像形成方法。

【請求項9】 イエロー、シアン、マゼンタ、黒の4色

の現像部を有し、それぞれについて像担持体上に静電潜像を形成し、これを各々のトナーで現像し、該像担持体上のトナー像を中間転写体に一次転写する工程を行ったあと、該中間転写体上のトナー像を一括して転写部材に2次転写し、転写部材上のトナーを定着し、かつ2次転写は転写バイアスが印加された転写装置を3 g/cm以上で当接させて、トナー像を転写部材へ転写する方式であることを特徴とするフルカラー画像形成方法において以下のa. b. c. を満たす静電荷像現像用カラートナー。

a. ) カラートナーは少なくとも結着樹脂、着色材を含有し、更に少なくとも下記の3種類の外添剤を少なくとも含有するトナーであり、

①一次粒子径0.01~0.03 μmの疎水化処理されたシリカ

②一次粒子径0.01~0.03 μmで比表面積60~140 m<sup>2</sup>/gの疎水化処理された酸化チタン

③比表面積30~150 m<sup>2</sup>/g、嵩密度100~250 g/lの疎水化処理されたシリカ

b. ) シアンとマゼンタの現像順の早いほうのトナーをA、現像順の遅いほうのトナーをBとしたとき、外添剤のうちの①の添加量がA>B、

c. ) このときのトナー帯電量の絶対値 |Q<sub>A</sub>/m|、|Q<sub>B</sub>/m| が |Q<sub>A</sub>/m| > |Q<sub>B</sub>/m|

【請求項10】 イエロー、シアン、マゼンタ、黒の4色の現像部を有し、それぞれについて像担持体上に静電潜像を形成し、これを各々のトナーで現像し、該像担持体上のトナー像を中間転写体に一次転写する工程を行ったあと、該中間転写体上のトナー像を一括して転写部材に2次転写し、転写部材上のトナーを定着し、かつ2次転写は転写バイアスが印加された転写装置を3 g/cm以上で当接させて、トナー像を転写部材へ転写する方式であることを特徴とする画像形成方法において以下のa. b. c. を満たす静電荷像現像用カラートナー。

a. ) カラートナーは少なくとも結着樹脂、着色材を含有し、更に少なくとも下記の3種類の外添剤を少なくとも含有するトナーであり、

①一次粒子径0.01~0.03 μmの疎水化処理されたシリカ

②一次粒子径0.01~0.03 μmで比表面積60~140 m<sup>2</sup>/gの疎水化処理された酸化チタン

③比表面積30~150 m<sup>2</sup>/g、嵩密度100~250 g/lの疎水化処理されたシリカ

b. ) シアン、マゼンタ、黒のうちのもっとも現像順の早いトナーをA、2番目のトナーをB、最も現像順の遅いトナーをCとしたとき、外添剤のうちの①の添加量がA>B>Cであり、

c. ) このときのトナー帯電量の絶対値 |Q<sub>A</sub>/m|、|Q<sub>B</sub>/m|、|Q<sub>C</sub>/m| が |Q<sub>A</sub>/m| > |Q<sub>B</sub>/m| > |Q<sub>C</sub>/m|

【請求項11】 イエロー、シアン、マゼンタ、黒の4色の現像部を有し、それぞれについて像担持体上に静電潜像を形成し、これを各々のトナーで現像し、該像担持体上のトナー像を中間転写体に一次転写する工程を行ったあと、該中間転写体上のトナー像を一括して転写部材に2次転写し、転写部材上のトナーを定着し、かつ2次転写は転写バイアスが印加された転写装置を3 g/cm以上で当接させて、トナー像を転写部材へ転写する方式であることを特徴とする画像形成方式において以下のa. b. c. を満たす静電荷像現像用カラートナー。

a. ) カラートナーは少なくとも結着樹脂、着色材を含有し、更に少なくとも下記の3種類の外添剤を少なくとも含有するトナーであり、

①一次粒子径0.01~0.03 μmの疎水化処理されたシリカ

②一次粒子径0.01~0.03 μmで比表面積60~140 m<sup>2</sup>/gの疎水化処理された酸化チタン

③比表面積30~150 m<sup>2</sup>/g、嵩密度100~250 g/lの疎水化処理されたシリカ

b. ) イエロー、シアン、マゼンタ、黒のうちのもっとも現像順の早いトナーをA、2番目のトナーをB、3番目のトナーをC、最も現像順の遅いトナーをDとしたとき、外添剤のうちの①の添加量がA>B>C>Dであり、

c. ) このときのトナー帯電量の絶対値 |Q<sub>A</sub>/m|、|Q<sub>B</sub>/m|、|Q<sub>C</sub>/m|、|Q<sub>D</sub>/m| が |Q<sub>A</sub>/m| > |Q<sub>B</sub>/m| > |Q<sub>C</sub>/m| > |Q<sub>D</sub>/m|

【請求項12】 前記現像部が非磁性一成分現像方式であることを特徴とする、請求項9~11のいずれかに記載の静電荷像現像用カラートナー。

【請求項13】 前記結着樹脂がポリエステル樹脂または/及びポリオール樹脂であることを特徴とする請求項9~12のいずれかに記載の静電荷像現像用カラートナー。

【請求項14】 イエロー、シアン、マゼンタ、黒の4色の現像部を有し、それぞれについて像担持体上に静電潜像を形成し、これを各々のトナーで現像し、該像担持体上のトナー像を中間転写体に一次転写する工程を行ったあと、該中間転写体上のトナー像を一括して転写部材に2次転写し、転写部材上のトナーを定着する際、フルカラーの再現をイエロー、シアン、マゼンタの3色重ねで行い、黒のみ単色で使用するフルカラー画像形成装置において、

a. ) カラートナーは少なくとも結着樹脂、着色材を含有し、更に少なくとも下記の3種類の外添剤を少なくとも含有するトナーであり、

①一次粒子径0.01~0.03 μmの疎水化処理されたシリカ

②一次粒子径0.01~0.03 μmで比表面積60~140 m<sup>2</sup>/gの疎水化処理された酸化チタン

③比表面積  $30 \sim 150 \text{ m}^2/\text{g}$ 、嵩密度  $100 \sim 250 \text{ g/l}$  の疎水化処理されたシリカ

b. ) シアンとマゼンタの現像順の早いほうのトナーを A、現像順の遅いほうのトナーを B としたとき、外添剤のうちの①の添加量が  $A > B$ 、

c. ) このときのトナー帯電量の絶対値  $|Q_A/m|$ 、 $|Q_B/m|$  が  $|Q_A/m| > |Q_B/m|$

d. ) 2 次転写は転写バイアスが印加された転写装置を  $3 \text{ g/cm}$  以上で当接させて、トナー像を転写部材へ転写する方式

であることを特徴とする画像形成装置。

【請求項 15】 イエロー、シアン、マゼンタ、黒の 4 色の現像部を有し、それぞれについて像担持体上に静電潜像を形成し、これを各々のトナーで現像し、該像担持体上のトナー像を中間転写体に一次転写する工程を行ったあと、該中間転写体上のトナー像を一括して転写部材に 2 次転写し、転写部材上のトナーを定着するフルカラー画像形成装置において、

a. ) カラートナーは少なくとも結着樹脂、着色材を含有し、更に少なくとも下記の 3 種類の外添剤を少なくとも含有するトナーであり、

①一次粒子径  $0.01 \sim 0.03 \mu\text{m}$  の疎水化処理されたシリカ

②一次粒子径  $0.01 \sim 0.03 \mu\text{m}$  で比表面積  $60 \sim 140 \text{ m}^2/\text{g}$  の疎水化処理された酸化チタン

③比表面積  $30 \sim 150 \text{ m}^2/\text{g}$ 、嵩密度  $100 \sim 250 \text{ g/l}$  の疎水化処理されたシリカ

b. ) シアン、マゼンタ、黒のうちの最も現像順の早いトナーを A、2 番目のトナーを B、最も現像順の遅いトナーを C としたとき、外添剤のうちの①の添加量が  $A > B > C$  であり、

c. ) このときのトナー帯電量の絶対値  $|Q_A/m|$ 、 $|Q_B/m|$ 、 $|Q_C/m|$  が  $|Q_A/m| > |Q_B/m| > |Q_C/m|$

d. ) 2 次転写は転写バイアスが印加された転写装置を  $3 \text{ g/cm}$  以上で当接させて、トナー像を転写部材へ転写する方式

であることを特徴とする画像形成装置。

【請求項 16】 イエロー、シアン、マゼンタ、黒の 4 色の現像部を有し、それぞれについて像担持体上に静電潜像を形成し、これを各々のトナーで現像し、該像担持体上のトナー像を中間転写体に一次転写する工程を行ったあと、該中間転写体上のトナー像を一括して転写部材に 2 次転写し、転写部材上のトナーを定着するフルカラー画像形成装置において、

a. ) カラートナーは少なくとも結着樹脂、着色材を含有し、更に少なくとも下記の 3 種類の外添剤を少なくとも含有するトナーであり、

①一次粒子径  $0.01 \sim 0.03 \mu\text{m}$  の疎水化処理されたシリカ

②一次粒子径  $0.01 \sim 0.03 \mu\text{m}$  で比表面積  $60 \sim 140 \text{ m}^2/\text{g}$  の疎水化処理された酸化チタン

③比表面積  $30 \sim 150 \text{ m}^2/\text{g}$ 、嵩密度  $100 \sim 250 \text{ g/l}$  の疎水化処理されたシリカ

b. ) イエロー、シアン、マゼンタ、黒のうちの最も現像順の早いトナーを A、2 番目のトナーを B、3 番目のトナーを C、最も現像順の遅いトナーを D としたとき、外添剤のうちの①の添加量が  $A > B > C > D$  であり、

c. ) このときのトナー帯電量の絶対値  $|Q_A/m|$ 、 $|Q_B/m|$ 、 $|Q_C/m|$ 、 $|Q_D/m|$  が  $|Q_A/m| > |Q_B/m| > |Q_C/m| > |Q_D/m|$

d. ) 2 次転写は転写バイアスが印加された転写装置を  $3 \text{ g/cm}$  以上で当接させて、トナー像を転写部材へ転写する方式

であることを特徴とする画像形成装置。

【請求項 17】 前記現像部が非磁性一成分現像方式であることを特徴とする、請求項 14～16 のいずれかに記載の画像形成装置。

【請求項 18】 前記中間転写体が中間転写ベルトであることを特徴とする請求項 14～17 のいずれかに記載の画像形成装置。

【請求項 19】 前期像担持体が感光体ベルトであることを特徴とする請求項 14～18 のいずれかに記載の画像形成装置。

【請求項 20】 中間転写部材にステアリン酸亜鉛を微量塗布することを特徴とする請求項 14～19 のいずれかに記載の画像形成装置。

【請求項 21】 前記結着樹脂がポリエステル樹脂またはノビまたはポリオール樹脂であることを特徴とする請求項 14～20 のいずれかに記載の画像形成装置。

【請求項 22】 イエロー、シアン、マゼンタ、黒の 4 色の現像部を有し、それぞれについて像担持体上に静電潜像を形成し、これを各々のトナーで現像し、該像担持体上のトナー像を中間転写体に一次転写する工程を行ったあと、該中間転写体上のトナー像を一括して転写部材に 2 次転写し、転写部材上のトナーを定着し、かつ 2 次転写は転写バイアスが印加された転写装置を  $3 \text{ g/cm}$  以上で当接させて、トナー像を転写部材へ転写する方式であることを特徴とするフルカラー画像形成装置において以下の a. b. c. を満たす静電荷現像用カラートナー。

a. ) カラートナーは少なくとも結着樹脂、着色材を含有し、更に少なくとも下記の 3 種類の外添剤を少なくとも含有するトナーであり、

①一次粒子径  $0.01 \sim 0.03 \mu\text{m}$  の疎水化処理されたシリカ

②一次粒子径  $0.01 \sim 0.03 \mu\text{m}$  で比表面積  $60 \sim 140 \text{ m}^2/\text{g}$  の疎水化処理された酸化チタン

③比表面積  $30 \sim 150 \text{ m}^2/\text{g}$ 、嵩密度  $100 \sim 250$

0 g/l の疎水化処理されたシリカ

b.) シアンとマゼンタの現像順の早いほうのトナーをA、現像順の遅いほうのトナーをBとしたとき、外添剤のうちの④の添加量がA>B、

c.) このときのトナー帯電量の絶対値  $|Q_A/m|$ 、 $|Q_B/m|$  が  $|Q_A/m| > |Q_B/m|$

【請求項23】 イエロー、シアン、マゼンタ、黒の4色の現像部を有し、それぞれについて像担持体上に静電潜像を形成し、これを各々のトナーで現像し、該像担持体上のトナー像を中間転写体に一次転写する工程を行ったあと、該中間転写体上のトナー像を一括して転写部材に2次転写し、転写部材上のトナーを定着し、かつ2次転写は転写バイアスが印加された転写装置を3 g/cm以上で当接させて、トナー像を転写部材へ転写する方式であることを特徴とするフルカラー画像形成装置において以下のa. b. c. を満たす静電荷像現像用カラートナー。

a.) カラートナーは少なくとも結着樹脂、着色材を含有し、更に少なくとも下記の3種類の外添剤を少なくとも含有するトナーであり、

①一次粒子径0.01~0.03 μmの疎水化処理されたシリカ

②一次粒子径0.01~0.03 μmで比表面積60~140 m<sup>2</sup>/gの疎水化処理された酸化チタン

③比表面積30~150 m<sup>2</sup>/g、嵩密度100~250 g/lの疎水化処理されたシリカ

b.) シアン、マゼンタ、黒のうちのもっとも現像順の早いトナーをA、2番目のトナーをB、最も現像順の遅いトナーをCとしたとき、外添剤のうちの④の添加量がA>B>Cであり、

c.) このときのトナー帯電量の絶対値  $|Q_A/m|$ 、 $|Q_B/m|$ 、 $|Q_C/m|$  が  $|Q_A/m| > |Q_B/m| > |Q_C/m|$

【請求項24】 イエロー、シアン、マゼンタ、黒の4色の現像部を有し、それぞれについて像担持体上に静電潜像を形成し、これを各々のトナーで現像し、該像担持体上のトナー像を中間転写体に一次転写する工程を行ったあと、該中間転写体上のトナー像を一括して転写部材に2次転写し、転写部材上のトナーを定着し、かつ2次転写は転写バイアスが印加された転写装置を3 g/cm以上で当接させて、トナー像を転写部材へ転写する方式であることを特徴とする画像形成装置において以下のa. b. c. を満たす静電荷像現像用カラートナー。

a.) カラートナーは少なくとも結着樹脂、着色材を含有し、更に少なくとも下記の3種類の外添剤を少なくとも含有するトナーであり、

①一次粒子径0.01~0.03 μmの疎水化処理されたシリカ

②一次粒子径0.01~0.03 μmで比表面積60~140 m<sup>2</sup>/gの疎水化処理された酸化チタン

③比表面積30~150 m<sup>2</sup>/g、嵩密度100~250 g/lの疎水化処理されたシリカ

b.) イエロー、シアン、マゼンタ、黒のうちのもっとも現像順の早いトナーをA、2番目のトナーをB、3番目のトナーをC、最も現像順の遅いトナーをDとしたとき、外添剤のうちの④の添加量がA>B>C>Dであり、

c.) このときのトナー帯電量の絶対値  $|Q_A/m|$ 、 $|Q_B/m|$ 、 $|Q_C/m|$ 、 $|Q_D/m|$  が  $|Q_A/m| > |Q_B/m| > |Q_C/m| > |Q_D/m|$

【請求項25】 前記現像部が非磁性一成分現像方式であることを特徴とする、請求項22~24のいずれかに記載の静電荷像現像用カラートナー。

【請求項26】 前記結着樹脂がポリエステル樹脂または/及びポリオール樹脂であることを特徴とする請求項22~25のいずれかに記載の静電荷像現像用カラートナー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、プリンター、複写機、などの電子写真方式を用いたフルカラー画像形成方法・装置並びにそれに用いられるカラートナーに関し、詳しくは、中間転写ベルト等の中間転写体を介在させて、像担持体から中間転写体へトナー像を転写する一次転写、中間転写体上の一次転写画像を転写材へ転写する二次転写の各転写工程を経て画像形成を行う画像形成方法並びに装置およびそれらに用いられる静電荷像現像用カラートナーに関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、電子写真記録方式を用いてカラー画像を形成するカラープリンタや複写機などのカラー画像形成装置においては、それぞれについて像担持体上に静電潜像を形成し、これを各色のカラートナーで現像し、該像担持体上のトナー像を転写体に静電転写することによってフルカラーのトナー像を形成するようにしている。そして、例えば、画像形成担持体に形成された1色目、2色目、3色目及び4色目のトナー像を中間転写体に順次重ね転写（1次転写）し、中間転写媒体においてカラーのトナー像を形成した後、該カラーのトナー像を記録支持体に一括して転写（2次転写）する中間転写方式が提供されている。

【0003】 この中間転写方式の場合、色ずれを発生させないようにするための対応や制御が容易であることや、転写部材の搬送部分の短縮や搬送経路の簡易化などが容易であることから比較的多く採用されている。

【0004】 しかしながら中間転写体を使用したカラー画像形成装置においては、現像担持体上の静電潜像上に対して他色の現像の際に押圧力が付与され、更に転写工程が増えることから静電潜像のトナーと現像担持体間に密着力の強い部分が生じ転写されにくくなり、画像に欠

損が生じてしまう問題（いわゆる転写抜け）が生じてしまう。また転写抜けにはならなくても転写効率のムラが生じることで、ベタ画像がムラとなり、特にフルカラー画像ではボソボソした非常に見苦しい画像となってしまう（転写ボソツキと呼ぶ）。

【0005】さらに近年フルカラープリンタが普及され、画像再現性はますます重要になっていること、また、プリンターにおいては再生紙やボンド紙などの表面の凹凸が大きな記録媒体や不定形用紙等も多く使用されることから、画像欠陥を生じさせることなく転写させなければならないという問題がある。

【0006】従来、これらの問題を解決するため外添剤であるシリカ等の外添剤を多量添加し、トナーの凝集力を下げ、転写抜けや転写ボソツキを防止させる手段が取られてきた。しかしシリカ等の外添剤を増量すると流動性は添加量とともにある程度までは向上するが、限界がある。またシリカの浮遊物が増加し、例えばウレタンを基材としたベルトの中間転写媒体を使用するとき、このトナー母体から遊離したシリカがベルトに打ち込まれて傷が発生したり、シリカがベルトに固着するシリカフィルミングが発生する。

【0007】またシリカが核となりクリーニングブレードの押圧力で現像担持体に打ち込まれて傷が発生する。そして現像担持体上にシリカやトナーが固着するフィルミングが発生する。またシリカの浮遊物がベタ画像部に付着し白点が発生する。

【0008】更に重ね転写を行うカラー画像形成方法においては、添加剤の増量によってトナーが飛び散るいわゆる転写チリが発生し、解像力の低下、画質の劣化を招くという問題がある。

【0009】これらの問題を解決する方法として、特開平7-181732号公報や特開平7-181733号公報では中間転写方式の画像形成装置に使用されるトナーの形状を球形化することにより転写時の転写抜け（転写ボソツキ）や飛び散りが改善されることが記載されている。しかし転写抜けに関しては若干の改良効果はあるものの、まだ効果は不十分であるし、転写チリに関してはほとんど効果がなかった。特に、一成分現像においては形状を球形化することにより、ブレードとの間の摩擦帯電が不十分となりトナーの帯電が不安定になるという問題を有している。

【0010】また中間転写方式において、これらの転写抜け（転写ボソツキ）は現像順の早い色ほど起こり易くなっている。すなわち、画像形成担持体に形成された、例えば、1色目、2色目、3色目及び4色目のトナー像を中間転写体に転写して1層目、2層目、3層目及び4層目のトナー層を重ねて形成した場合、中間転写体上にある1色目のトナーは2色目以降が重なる、重ならないに係らず、自らの転写を含めると1次転写工程を4度、2色目であれば3度、と通ることとなる。この為1次転

写工程で作像時以外に転写圧がかかることにより、現像順の早いものほど転写トナー層内での凝集力が強くなり、中間転写体に最も近いトナー層から転写されにくくなる為であると考えられている。

【0011】一方転写チリについては、流動性の高く比較的トナー間の凝集力が小さい場合、トナー間の僅かの反撥力でもトナーが容易に動きやすくなるので、重ね転写において、後工程の転写では、既に転写されているトナーと次に転写されるトナーとの間でトナーの同極性による反撥力が作用することもあり、トナーが飛び散りやすい。

【0012】この問題を解決する為に公報第2680081号ではトナーによる重ね転写の順番を、流動性向上添加剤の含有量の多い順に設定することで転写チリおよび転写抜け防止を解決されることが記載されているが静電反発による転写チリについては不十分であり、特に転写ローラー等の当接圧がかかるような現像方式において、転写チリを解決するに至っていない。

【0013】また転写チリを低減させる為に帯電量を低くすることも考えられるが、トナーの帯電量が低く、逆極性のトナーが多くなると、地肌部へのトナー付着となり、転写紙上での出力画像では地肌部のかぶりとなって現れる不具合がある。特に4色現像させるフルカラー現像方式では地肌部のカブリが4倍になってしまう為、目立ち易い。また、トナー帯電の立ち上がりが悪くなると、画像濃度に紙の前後端で濃度差を生ずる、またはゴーストが現れるなど濃度安定性が悪くなる不具合がある。

【0014】これらのことから、転写チリについては、画像処理技術によってフルカラーをイエロー、シアン、マゼンタで再現し、黒色は黒のみで再現するようにし、重ね転写の回数を減らすことや、墨入れを行うことで色重ねの量を減らすように設定するなどの手段がとられているがいまだ十分ではない。また現像色がイエロー、マゼンタ、シアン、ブラックの4色でフルカラーを作成する場合はその色目から、ブラック、マゼンタ、シアン、イエローの順に目立ちやすいが、ブラックは色重ねをおこなうことが少ないことから、マゼンタ、及びシアンのどちらかもしくは両方を重ねる際は転写チリが非常に目立ち易くなるが、イエローを後から重ねる際は比較的転写チリは目立ちにくく、画像再現性には大きく影響しにくい。

【0015】一方、従来、一成分系現像剤を用いた電子写真プロセスは、磁性トナーを用いる磁性一成分現像方式と、非磁性トナーを用いる非磁性一成分現像方式とに分類される。磁性一成分現像方式は、内部にマグネットなどの磁界発生手段を設けた現像剤担持体を用いて、マグネタイトなどの磁性体を含有する磁性トナーを保持し、層厚規制部材により、薄層化し現像するもので、近年小型プリンターなどで多数実用化されている。これに

対して、非磁性一成分現像方式は、トナーが磁気力を持たないため、現像剤担持体にトナー補給ローラなどを圧接して現像剤担持体上にトナーを供給し、静電的に保持させ、層厚規制部材により、薄層化して現像するものであり、有色の磁性体を含むしないためカラー化に対応できるという利点があり、また現像剤担持体にマグネットを用いないため、より軽量化、低コスト化が可能となり、近年小型フルカラープリンター等で実用化されている。

【0016】しかしながら、一成分現像方式では、未だ改善すべき課題が多いのが現状である。一成分現像方式では二成分現像方式で使用されるキャリアのような安定した帯電、搬送手段がないため、高速化による帯電、搬送不良が起こりやすい。即ち一成分現像方式は現像剤担持体上へトナーを搬送した後、層厚規制部材にてトナーを薄層化させて現像するが、トナーと現像剤担持体、層厚規制部材などの摩擦帯電部材との接触・摩擦帯電時間が非常に短いため、キャリアを用いた二成分現像方式より低帯電、逆帯電トナーが多くなりやすい。これらを改善するため一成分現像方式では規制部材や供給ローラ等へ圧力を加えることで強制的にトナーを帯電させているのが現状である。しかしながら初期的には良好な画像が得られても、トナーへの負荷が大きくなるため、特に経時でトナー劣化が顕著となり、経時での帯電低下による地汚れや現像ローラ等へのフィルミングが発生して、長期安定性の面で問題となっていた。

【0017】これらの解決方法として特開平5-53369にはBET比表面積が $1 \sim 150 \text{ m}^2/\text{g}$ で、炭素数5以上の飽和又は不飽和の環状又は非環状有機基を有するカップリング剤で処理された無機微粉体と、BET比表面積が $160 \sim 400 \text{ m}^2/\text{g}$ で疎水化度30以上の無機微粉末を有するトナーが開示されているが、現像スリーブ上トナーの帯電特性が不安定となり、トナーが現像スリーブからこぼれたり、飛散したりする場合がある。

【0018】さらに特開平6-202374には平均粒径が $30 \text{ nm}$ 以上、 $100 \text{ nm}$ 未満の無機微粒子を付着させてなる非磁性一成分トナーが開示されているが、トナーの流動性が十分でなく、トナーの補給性が不十分になる場合がある。

【0019】さらにまた特開平8-15890には平均粒径 $4 \sim 9 \mu\text{m}$ のトナー粒子と小粒径( $7 \sim 20 \text{ nm}$ )と大粒径( $20 \sim 80 \text{ nm}$ )の外添加剤から成り、小粒径外添加剤を $1 \sim 2$ 重量%有する1成分現像剤が開示されているが、現像スリーブ上トナーの帯電特性が不安定となり、トナーが現像スリーブからこぼれたり、飛散したりする場合がある。

【0020】また特開平9-288369ではBET比表面積 $20 \sim 50 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $\text{PH} 6 \sim 8$ 、疎水率 $85\%$ 以上のシリカ微粒子を含むトナーが開示されている

が、トナーの流動性が十分でなく、トナーの補給性が不十分になる場合がある。

【0021】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は中間転写方式を用いたフルカラーの画像形成方法において、当接転写時に発生する転写抜けやトナーによるチリ画像等の上記問題点を解決し、カラーバランスのとれた高画質が得られる画像形成方法及び画像形成装置を提供することにある。

【0022】更に本発明の目的は、非磁性一成分現像方式において初期のみならず経時においても安定な画像を提供することにある

【0023】更に本発明の目的は中間転写方式を用いた画像形成方法において、初期のみならず経時においても当接転写時に発生する転写抜けやトナーによるチリ画像等の上記問題点を解決することのできる静電荷像現像用カラートナーを提供することにある。

【0024】

【課題を解決するための手段】本発明者が鋭意研究を重ねた結果、転写抜けや転写チリのない経時においても安定した画像品質特性を出力し得るためには、イエロー、シアン、マゼンタ、黒の4色の現像部を有し、それぞれについて像担持体上に静電潜像を形成し、これを各々のトナーで現像し、該像担持体上のトナー像を中間転写体に一次転写する工程を行ったあと、該中間転写体上のトナー像を一括して転写部材に2次転写し、転写部材上のトナーを定着する際、フルカラーの再現をイエロー、シアン、マゼンタの3色重ねで行い、黒のみ単色で使用する画像形成方式において、

【0025】a.) フルカラートナーは少なくとも結着樹脂、着色材を含むし、更に少なくとも下記の3種類の外添剤を少なくとも含有するトナーであり、

①一次粒子径 $0.01 \sim 0.03 \mu\text{m}$ の疎水化処理されたシリカ

②一次粒子径 $0.01 \sim 0.03 \mu\text{m}$ で比表面積 $60 \sim 140 \text{ m}^2/\text{g}$ の疎水化処理された酸化チタン

③比表面積 $30 \sim 150 \text{ m}^2/\text{g}$ 、嵩密度 $100 \sim 250 \text{ g/l}$ の疎水化処理されたシリカ

b.) シアンとマゼンタの現像順の早いほうのトナーをA、現像順の遅いほうのトナーをBとしたとき、外添剤のうちの①の添加量が $A > B$ 、

c.) このときのトナー帯電量の絶対値 $|Q_A/\text{m}|$ 、 $|Q_B/\text{m}|$ が $|Q_A/\text{m}| > |Q_B/\text{m}|$

d.) 2次転写は転写バイアスが印加された転写装置を $3 \text{ g/cm}$ 以上で当接させて、トナー像を転写部材へ転写する画像形成方法、装置または/およびこれらに用いられる上記a.) b.) c.) を満たすトナーである時、上記課題を達成できる。

【0026】また本発明によればイエロー、シアン、マゼンタ、黒の4色の現像部を有し、それぞれについて像



担持体上に静電潜像を形成し、これを各々のトナーで現像し、該像担持体上のトナー像を中間転写体に一次転写する工程を行ったあと、該中間転写体上のトナー像を一括して転写部材に2次転写し、転写部材上のトナーを定着するフルカラー画像形成方式において、

a.) フルカラートナーは少なくとも結着樹脂、着色材を含有し、更に少なくとも下記の3種類の外添剤を少なくとも含有するトナーであり、

①一次粒子径0.01~0.03 $\mu$ mの疎水化処理されたシリカ

②一次粒子径0.01~0.03 $\mu$ mで比表面積60~140 $m^2/g$ の疎水化処理された酸化チタン

③比表面積30~150 $m^2/g$ 、嵩密度100~250 $g/l$ の疎水化処理されたシリカ

b.) シアン、マゼンタ、黒のうちの最もも現像順の早いトナーをA、2番目のトナーをB、最も現像順の遅いトナーをCとしたとき、外添剤のうちの①の添加量が $A > B > C$ であり、

c.) このときのトナー帯電量の絶対値 $|Q_A/m|$ 、 $|Q_B/m|$ 、 $|Q_C/m|$ が $|Q_A/m| > |Q_B/m| > |Q_C/m|$

d.) 2次転写は転写バイアスが印加された転写装置を3 $g/cm$ 以上で当接させて、トナー像を転写部材へ転写する方式であることを特徴とする画像形成方法、装置または/および

これらに用いられる上記a.) b.) c.) を満たすトナーである時、上記課題を達成できる。

【0027】さらに本発明によれば、イエロー、シアン、マゼンタ、黒の4色の現像部を有し、それぞれについて像担持体上に静電潜像を形成し、これを各々のトナーで現像し、該像担持体上のトナー像を中間転写体に一次転写する工程を行ったあと、該中間転写体上のトナー像を一括して転写部材に2次転写し、転写部材上のトナーを定着するフルカラー画像形成方式において、

a.) フルカラートナーは少なくとも結着樹脂、着色材を含有し、更に少なくとも下記の3種類の外添剤を少なくとも含有するトナーであり、

①一次粒子径0.01~0.03 $\mu$ mの疎水化処理されたシリカ

②一次粒子径0.01~0.03 $\mu$ mで比表面積60~140 $m^2/g$ の疎水化処理された酸化チタン

③比表面積30~150 $m^2/g$ 、嵩密度100~250 $g/l$ の疎水化処理されたシリカ

b.) イエロー、シアン、マゼンタ、黒のうちの最もも現像順の早いトナーをA、2番目のトナーをB、3番目のトナーをC、最も現像順の遅いトナーをDとしたとき、外添剤のうちの①の添加量が $A > B > C > D$ であり、

c.) このときのトナー帯電量の絶対値 $|Q_A/m|$ 、 $|Q_B/m|$ 、 $|Q_C/m|$ 、 $|Q_D/m|$ が $|Q_A/m|$

$> |Q_B/m| > |Q_C/m| > |Q_D/m|$

d.) 2次転写は転写バイアスが印加された転写装置を3 $g/cm$ 以上で当接させて、トナー像を転写部材へ転写する画像形成方法、装置または/およびこれらに用いられる上記a.) b.) c.) を満たすトナーであると更に好ましい。

【0028】更に本発明によれば前記現像部が非磁性一成分現像方式である場合、経時においてもトナーの劣化がなく安定な画像を提供できることから非常に好ましい。

【0029】フルカラー画像の生成においては4色のトナー像が均一に転写されにくく、さらに、中間転写体を用いる場合には、色ムラやカラーバランスの面で問題が生じやすく、高画質のフルカラー画像を経時においても安定して出力することは容易でない。

【0030】この為本発明者らは、中間転写、接触転写において各色トナーの外添剤に少なくとも3種類の添加剤を用いかつ添加剤の量と、トナー帯電量を現像順に調整、最適化することで本発明を解決するに至った。

【0031】すなわち色重ねによってフルカラー画像を再現する場合、外添剤の量を現像順の早いものほど多くしてやると、転写については、1次転写においても転写圧やその他のストレスによる凝集を作りにくくなり、さらに中間転写体への層重ねの場合、中間転写体に一番近い層（つまり2次転写の場合転写材から一番遠い層）が凝集しにくくなっているため転写圧及び転写バイアスが加わる2次転写において、中間転写体との離型性に優れ、転写抜け（転写ボツキ）が起こりにくくなる。

【0032】更に、帯電についても帯電量の絶対量を重ね画像となる際の現像順の早いものほど高く調整することによって、トナー間の静電反発を低減し、更に1次転写の際、後から現像するものが、帯電が低いことから、帯電が変わらないまたは帯電が高い時よりも静電反発が発生し難くなる為、転写チリの低減が達成できる。

【0033】更に外添剤の総量を減らせることが出来る為、シリカフィルミングなどのシリカによる白点発生の防止にも有効となる。

【0034】但しこの際イエローについては淡色である為、実際の画像においては、転写チリ等が実際に発生していてもほとんど目立たないが、好ましくは現像順によって外添剤を及び帯電量を上記のように合わせたほうが良い。しかし決してとらわれる必要はない。

【0035】この為黒を除くイエロー、シアン、マゼンタの3色重ねでフルカラーを再現する場合においては、マゼンタとシアンの関係が、4色重ねでフルカラーを再現する場合においては、マゼンタ、シアン、黒の各トナーが、好ましくはイエロー、マゼンタ、シアン、黒の各トナーの現像順が早いものほど外添剤が多く、かつ現像順の早いものほど帯電量の絶対値が高くなる必要がある。

【0036】本発明で適用することの出来るフルカラー画像記録方式の一例を図1に示す。

【0037】これらの装置において画像データを原稿画像に対応した光書き込みを行う図示していない書き込み光学ユニットより、感光体(2)に静電潜像が形成される。該光学ユニットはそれ自体公知であり、レーザダイオード、ポリゴンミラー、ポリゴンモータ、結像レンズ、反射ミラー等からなる。感光体(2)は矢印のように反時計方向の回転をするが、その周りには図示していないが、クリーニング前除電器、クリーニングローラ及びクリーニングブレード、等を含むクリーニングユニット、や除電ランプ、帯電器、現像パターン検知器などが配置されている。そして各現像器(1a~1d)は静電潜像を現像する為に、現像剤を感光体に対向させるように回転する現像スリーブへ現像剤を供給する。ここでは、現像動作の順序(カラートナー形成順序)をC、M、Y、Bkとした例で以下に動作を説明する(但し、順序はこれに限られるものではない)。

【0038】印刷動作が開始されると、所定のタイミングからC画像データのレーザ光による光書き込み、潜像形成が始まる(以下、C潜像と称する。M、Y、Bkについても同様とする)。このC潜像の先端部から現像可能とすべく、C現像器(1a)の現像位置に潜像先端部が到達する前に現像スリーブを回転開始してC潜像をCトナー(帯電量を最小に保持)で現像する。その後、C潜像領域の現像動作を続けるが、C潜像後端部がC現像位置を通過した時点で現像不作動状態にする。これは少なくとも、次のM画像先端部が到達する前に完了させる。

【0039】次いで、感光体(2)上に形成したCトナー像を、中間転写体(3)の表面に転写する(以下、感光体(2)から中間転写体(3)へのトナー像転写を「一次転写」という)。一次転写は、感光体(2)と中間転写体(3)とが接触した状態において、転写バイアス電圧を印加することにより行う。そして、中間転写体(3)には感光体(2)に順次形成するC、M、Y、Bkのトナー像を同一面に順次位置合せして4色重ねの一次転写画像を形成し、その後転写紙に一括転写(二次転写)を行う。この中間転写体(3)のユニット構成及び動作については後述する。

【0040】感光体(2)側ではC工程の後に、外添剤の添加量及び帯電量を上記請求項どおりに制御したMトナーを使用したM工程に進むが、所定のタイミングから画像データによるレーザ光書き込みでM潜像形成を行う。M現像器(1b)はその現像位置に対して、先のC潜像後端部が通過した後で、かつ、M潜像の先端が到達する前に現像スリーブを回転開始してM潜像を現像する。その後M潜像領域の現像を続けるが、潜像後端部が通過した時点で、先のC現像器の場合と同様に現像不作動状態にする。これもやはり次のY潜像先端部が到達する前に完了させる。Y及びBkの工程については、各色のトナ

ーを使用する他は、各々の画像データ読取り、潜像形成、現像の動作が上述のC、Mの工程と同様であるので説明を省略する。これらの1次転写では上述したように作像時に転写圧がかかり、特に作像の順番が1色目であれば、自身の作像を含め4回の転写圧がかかることによりトナー層内での凝集力が強くなってしまい、少しでも圧力を抑えるのが好ましいが、この際感光体を感光体ベルトにして用いることにより、1次転写の際、局所的な圧力を逃がしてやる事が出来ることから、感光体ベルトを用いることが好ましい。

【0041】中間転写体(3)は、転写バイアスローラ、駆動ローラ、及び従動ローラ等によりに架設されており、駆動モータより駆動制御される。また中間転写体周りには必要に応じてクリーニングユニット等などにより構成されてもよく、その際には接離機構により接離動作をする。この接離動作のタイミングはプリントスタートからBk(この例では最終色の4色目)の一次転写が終了するまでは中間転写体(3)面から離反させておき、その後の所定タイミングで、前記接離機構によって中間転写体(3)面に接触させてクリーニングを行う。

【0042】中間転写体についても、局所的な圧力を逃がす事が出来ることから、ベルト方式を用いることが好ましく、更に感光体ベルトと、中間転写ベルトの組み合わせがもっとも好ましい(図2)。また中間転写部材表面にステアリン酸亜鉛を微量塗布することで中間転写部材の表面エネルギーを低減し、トナー層との離型性を更に良好にすることから転写抜けを更に防止でき、また転写残のクリーニング性向上が出来ることから望ましい。

【0043】転写紙等への二次転写は、転写バイアスローラ(4)(二次転写用電界形成手段)、及び図紙していないが中間転写体(3)からの接離機構等で構成されている。このバイアスローラ(4)は、通常は中間転写体(3)から離反しているが、中間転写体(3)面に形成された4色の重ね画像を転写材(6)に一括転写する時にタイミングを取って接離機構によって3g/cm以上で押圧され、前記ローラ(4)に所定のバイアス電圧を印加して転写紙(6)への転写を行う。このさい押圧力が3g/cm未満であると2次転写時の転写材の位置ずれ、転写材のずれを起こし易くなり、転写材への正常な印刷が出来なくなってしまう。

【0044】更にこのように中間転写体(3)面から4色重ね画像が一括転写された転写材(6)は、紙搬送されて定着器(5)に搬送され、所定温度にコントロールされた定着ローラ及び定着ベルトと加圧ローラでトナー像を融着定着されたフルカラープリントを得ることが出来る。

【0045】本発明で用いられるトナーはイエロー、シアン、マゼンタ、ブラックの4色のトナーである。

【0046】本発明に用いられる結着樹脂としては、ポ

リスチレン、ポリp-クロロスチレン、ポリビニルトルエンなどのスチレン及びその置換体の重合体；スチレン-p-クロロスチレン共重合体、スチレン-プロピレン共重合体、スチレン-ビニルトルエン共重合体、スチレン-ビニルナフタリン共重合体、スチレン-アクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリル酸エチル共重合体、スチレン-アクリル酸ブチル共重合体、スチレン-アクリル酸オクチル共重合体、スチレン-メタクリル酸メチル共重合体、スチレン-メタクリル酸エチル共重合体、スチレン-メタクリル酸ブチル共重合体、スチレン- $\alpha$ -クロロメタクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ビニルメチルケトン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-イソブレン共重合体、スチレン-アクリロニトリル-インデン共重合体、スチレン-マレイン酸共重合体、スチレン-マレイン酸エステル共重合体などのスチレン系共重合体；ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、エポキシ樹脂、エポキシポリオール樹脂、ポリウレタン、ポリアミド、ポリビニルブチラール、ポリアクリル酸樹脂、ロジン、変性ロジン、テルペン樹脂、脂肪族又は脂環族炭化水素樹脂、芳香族系石油樹脂、塩素化パラフィン、パラフィンワックスなどが挙げられ、単独あるいは混合して使用できる。

【0047】更にフルカラー画像においては、数種のトナー層が幾重にも重ねられるため、トナー層が厚くなってしまい、トナー層の強度不足による画像の亀裂や欠陥が生じたり、適度な光沢が失われたりする。このことから適度な光沢や優れた強度を保持させるためポリエステル樹脂やポリオール樹脂が特に好ましい。

【0048】ポリエステル樹脂は、一般に多価アルコールと多価カルボン酸とのエステル化反応により得ることができる。本発明におけるポリエステル樹脂を構成しているモノマーのうちアルコールモノマーとしては、3価以上の多官能モノマーも含めて、たとえばエチレングリコール、ジエチレングリコールトリエチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,4-ブタジエンオール、ネオペンチルグリコール、1,4-ブテンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール等のジオール類、ビスフェノールA、水素添加ビスフェノールA、ポリオキシプロピレン化ビスフェノールA、等のビスフェノールAアルキレンオキサイド付加物、その他の二価のアルコール、またはソルビトール、1,2,3,6-ヘキサントール、1,4-ソルビタン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、1,2,4-ブタントリオール、1,2,5-ペンタントリオール、グリセロール、ジグリセロール、2-メチルプロパントリオール、2-メチル-1,

2,4-ブタントリオール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、1,3,5-トリヒドロキシベンゼン、その他の3価以上の多価アルコールがあげることができる。

【0049】これらのモノマーのうち特に、ビスフェノールAアルキレンオキサイド付加物を主成分モノマーとして用いたものが好適に用いられる。

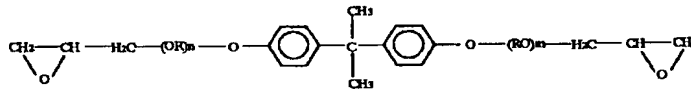
【0050】ビスフェノールAアルキレンオキサイド付加物を構成モノマーとして用いた場合、ビスフェノールA骨格の性質上、比較的高めのガラス転移点のポリエステルが得られ、耐コピーブロッキング性、耐熱保存性が良好となる。また、ビスフェノールA骨格両側のアルキル基の存在が、ポリマー中でソフトセグメントとして働き、トナー定着時の発色性、画像強度が良好となる。特にビスフェノールAアルキレンオキサイド付加物のうち、エチレン基、プロピレン基のものが好適に用いられる。

【0051】本発明におけるポリエステル樹脂を構成しているモノマーのうち酸モノマーとしては、3価以上の多官能モノマーも含めて、たとえばマレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、イタコン酸、グルタコン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、シクロヘキサジカルボン酸、コハク酸、アジピン酸、セバチン酸、アゼライン酸、マロン酸、またはn-ドデセニルコハク酸、n-ドデシルコハク酸等のアルケニルコハク酸類もしくはアルキルコハク酸類、これらの酸の無水物、アルキルエステル、その他の二価のカルボン酸、そして、1,2,4-ベンゼントリカルボン酸、2,5,7-ナフタレントリカルボン酸、1,2,4-ナフタレントリカルボン酸、1,2,4-ブタントリカルボン酸、1,2,5-ヘキサントリカルボン酸、1,3-ジカルボキシル-2-メチル-メチレンカルボキシプロパン、テトラ(メチレンカルボキシル)メタン、1,2,7,8-オクタンテトラカルボン酸、エンボール三量体酸、及びこれらの無水物、アルキルエステル、アルケニルエステル、アリールエステル、その他の3価以上のカルボン酸を挙げることができる。

【0052】ここで述べているアルキル基、アルケニル基またはアリールエステルの具体例としては、1,2,4-ベンゼントリカルボン酸、1,2,4-ベンゼントリカルボン酸トリメチル、1,2,4-ベンゼントリカルボン酸トリエチル、1,2,4-ベンゼントリカルボン酸トリn-ブチル、1,2,4-ベンゼントリカルボン酸イソブチル、1,2,4-ベンゼントリカルボン酸トリn-オクチル、1,2,4-ベンゼントリカルボン酸トリ2-エチルヘキシル、1,2,4-ベンゼントリカルボン酸トリベンジル、1,2,4-ベンゼントリカルボン酸トリス(4-イソプロピルベンジル)等が挙げられる。

【0053】ポリエステル樹脂の帯電性と酸価との関係はほぼ比例関係にあり、酸価が高くなれば、樹脂の負帯電性も大きくなることが知られており、同時に帯電の環境安定性にも影響する。すなわち酸価が高いと、低温低湿下では帯電量が高くなり、高温高湿下では帯電量が低くなり、地汚れや画像濃度、色再現性の変化が大きくなり、高画像品質の維持が難しい。従って、ポリエステル樹脂の酸価は20KOHmg/g以下が好ましくさらに、5KOHmg/g以下が好適である。

【0054】ポリオール樹脂としては、帯電の環境安定性、定着安定性、カラー再現性、光沢安定性、定着後のカール防止性などの面から、エポキシ樹脂の末端をキャッピングし、且つ主鎖にポリオキシアルキレン部をもつものが好適である。例えば、両末端グリシジル基のエポキシ樹脂と両末端グリシジル基の2価フェノールのアルキレンオキシサイド付加物を、ジハライドやイソシアネート、ジアミン、ジオール、多価フェノール、ジカルボン一般式(1)



(ここでRは、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-$ 又は  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ であり、  
また、n、mは繰り返し単位数であり、各々1以上であって $n+m=2\sim 6$ である。)

【0057】着色剤としては公知の染料及び顔料が全て使用でき、例えば、イエローの例としては、ナフトールイエローS、ハンザイエロー(10G、5G、G)、カドミウムイエロー、黄色酸化鉄、黄土、黄鉛、チタン黄、オイルイエロー、ハンザイエロー、(GR、A、R、N、R)、ピグメントイエローL、ベンジジンイエロー(G、GR)、パーマネントイエロー(NCG)、バルカンファストイエロー(5G、R)、タートラジンレーキ、キノリンイエローレーキ、アンスラゲンイエローBGL、イソインドリノンイエロー、

【0058】マゼンタナー用の例としては、リソールファストスカーレットG、プリリアントファストスカーレット、プリリアントカーミンBS、パーマネントレッド(E2R、F4R、FRL、FRL、F4RH)、ファストスカーレットVD、ベルカンファストルピンB、プリリアントスカーレットG、リソールルピンGX、パーマネントレッドF5R、プリリアントカーミン6B、ピグメントスカーレット3B、ボルドー5B、トルイジンマリーン、パーマネントボルドーF2K、ヘリオボルドーBL、ボルドー10B、ボンマリーンライト、ボンマリーンメジウム、エオシンレーキ、ローダミンレーキB、ローダミンレーキY、アリザリンレーキ、チオインジゴレッドB、チオインジゴマルーン、オイルレッド、キナクリドンレッド、ピラズロンレッド、クロームバーミリオン、ベンジジンオレンジ、ペリノンオレ

酸と反応させることにより得ることができる。このうち2価のフェノールを反応させることが、反応安定性の点でもっとも好ましい。また、ゲル化しない範囲で、多価フェノール類や多価カルボン酸類を2価フェノールと併用することも好ましい。

【0055】本発明で用いられる両末端グリシジル基の2価フェノールのアルキレンオキシサイド付加物は以下のものが例示される。エチレンオキシサイド、プロピレンオキシサイド、ブチレンオキシサイド及び、これらの混合物とビスフェノールAやビスフェノールF等のビスフェノールとの反応生成物が挙げられる。得られた付加物を、エピクロロヒドリンやβ-メチルエピクロロヒドリンでグリシジル化して用いてもよい。特に、下記一般式(1)で表されるビスフェノールAのアルキレンオキシサイド付加物のグリシジルエーテルが好ましい。

【0056】

【化1】

ンジ、オイルオレンジ、

【0059】シアントナー用の例としては、コバルトブルー、セルリアンブルー、アルカリブルーレーキ、ピーコックブルーレーキ、ビクトリアブルーレーキ、無金属フタロシアニンブルー、フタロシアニンブルー、ファストスカイブルー、インダンスレンブルー(RS、B、C)、インジゴ、群青、紺青、アントラキノンブルー、ファストバイオレットB、メチルバイオレットレーキ、コバルト紫、マンガン紫、ジオキサジンバイオレット、アントラキノンバイオレット、クロムグリーン、ジंकグリーン、酸化クロム、ピリジアンエメラルドグリーン、ピグメントグリーンB、ナフトールグリーンB、グリーンゴールド、アシッドグリーンレーキ、マラカイトグリーンレーキ、フタロシアニングリーン、アントラキノングリーン、酸化チタン、亜鉛華、リトボン及びそれらの混合物、

【0060】黒トナー用の例としてはカーボンブラック、ニグロシン染料、鉄黒、更に補色としてシアン系の顔料、等が挙げられる。使用量は各色とも一般にバインダー樹脂100重量部に対し0.1~50重量部である。

【0061】本発明のイエロー、シアン、マゼンタ、及びブラックトナーは外添剤を有する。本発明に用いられる外添剤としては、以下の3種類のものがあげられる。

(1) 1次粒子径0.01~0.03μmの疎水化処理

されたシリカ

(II) 1次粒子径0.01~0.03 $\mu\text{m}$ で比表面積60~140 $\text{m}^2/\text{g}$ の疎水化処理された酸化チタン

(III) 比表面積20~50 $\text{m}^2/\text{g}$ 、嵩密度100~250 $\text{g/l}$ の疎水化処理されたシリカ。

【0062】1次粒子径0.01~0.03 $\mu\text{m}$ の疎水化処理されたシリカ(I)をトナーの表面に付着させる事により、トナーに必要な流動性と帯電性が付与され、現像スリーブ上及び現像スリーブから感光体への現像性が良好となる。本タイプのシリカの添加量は、母体トナー100重量部に対し、0.1~1.5重量部とする事が好ましく、これより少ない場合には、現像スリーブに必要な量のトナーが供給されなかったり、必要なトナーの帯電量が得られない場合がある。またこれより多く添加した場合にはトナーの帯電性が高すぎて十分なトナーの現像が行われなかったり、トナーが現像スリーブから飛散する場合がある。かつ上述のように現像順によって添加量を調整することで転写チリ、転写ボツツキのない良好な画像を得ることができる。

【0063】また、1次粒子径0.01~0.03 $\mu\text{m}$ で比表面積60~140 $\text{m}^2/\text{g}$ の疎水化処理された酸化チタン(II)を、母体トナー100重量部に対し、0.1~1.5重量部トナーの表面に付着させる事により、トナーの帯電性の安定化、特にチャージアップが防止される。本タイプの酸化チタンの添加量がこれより少ない場合には、トナーの帯電性が高すぎて十分なトナーの現像が行われない場合や転写チリが悪くなる場合、また一成分現像方式ではチャージアップにより薄層形成が保てず、 $m/a$ が暴走し、画像濃度の変動が大きくなるだけでなく、現像ローラ上からのトナーこぼれがおきる場合がある。またこれより多く添加した場合にはトナーの帯電量が低すぎてトナーが現像スリーブから飛散したり、地肌汚れの原因となる場合がある。

【0064】さらに比表面積20~50 $\text{m}^2/\text{g}$ 、嵩密度100~250 $\text{g/l}$ の疎水化処理されたシリカ(III)を、母体トナー100重量部に対し、0.3~2.0重量部トナーの表面に付着させる事により、トナーの現像スリーブ上での薄層が均一となり、薄層のムラが大幅に改善され、更に長期の現像スリーブの回転により、層厚規制部材(ブレードやローラ)へのトナーの融着による白スジの発生を防止する。なお、本タイプのシリカの添加量がこれより少ない場合には、トナーの現像スリーブ上での薄層が不均一となり、トナーの均一な現像及び画像が得られない場合や、層厚規制部材(ブレードやローラ)へのトナーの融着による白スジの発生する場合がある。またこれより多く添加した場合には本タイプのシリカが過剰に存在し、トナーの表面に付着されず、トナーの帯電安定性を阻害する場合がある。

【0065】本発明に用いられる前記2種類のシリカは、一般に湿式法もしくは乾式法で生成されたものであ

るが、特に乾式法(ケイ素化ハロゲン化合物の蒸気相酸化)により生成された、いわゆるヒュームドシリカと称されるものが、流動性の面から好ましい。

【0066】本発明のトナーは、必要に応じて帯電制御剤を含有してもよい。帯電制御剤としては公知のものが全て使用でき、例えばニグロシン系染料、トリフェニルメタン系染料、クロム含有金属錯体染料、モリブデン酸キレート顔料、ローダミン系染料、アルコキシ系アミン、4級アンモニウム塩(フッ素変性4級アンモニウム塩を含む)、アルキルアミド、燐の単体又は化合物、タングステンの単体又は化合物、フッ素系活性剤、サリチル酸金属塩及び、サリチル酸誘導体の金属塩等である。

【0067】本発明において荷電制御剤の使用量は、バインダー樹脂の種類、必要に応じて使用される添加剤の有無、分散方法を含めたトナー製造方法によって決定されるもので、一義的に限定されるものではないが、好ましくはバインダー樹脂100重量部に対して0.1~1.0重量部の範囲で用いられる。好ましくは、2~5重量部の範囲がよい。0.1重量部未満では、トナーの負帯電が不足し実用的でない。1.0重量部を越える場合にはトナーの帯電性が大きすぎ、キャリアや現像スリーブ等との静電的吸引力の増大によるスペントやフィルミングなどによって画像濃度の低下を招く。又、必要に応じて、複数の荷電制御剤を併用してもよい。また各色トナーの現像順によって添加量を変えても良い。

【0068】トナーの帯電量は現像順によって上記請求項のように現像順により各々のトナーの帯電量を調整する必要がある。このため色ごとに必要な帯電量を持たせるために、帯電制御剤の量を色ごとに変更しても良い。

【0069】また2成分現像剤であればキャリアの種類、帯電量等を色ごとに変更したり、現像剤の攪拌力を変更する事により帯電量を調整しても良いし、一成分現像剤であれば、帯電に関わる部材(現像ローラや層規制部材等)の材質や表面粗さ、ニップ圧や幅等を変更することによって帯電量を調整しても良い。

【0070】製造される現像剤に離型性を持たせる為に、製造される現像剤の中にワックスを含有させても良い。前記ワックスは、その融点が40~120 $^{\circ}\text{C}$ のものであり、特に50~110 $^{\circ}\text{C}$ のものであることが好ましい。ワックスの融点が過大のときには低温での定着性が不足する場合があり、一方融点が過小のときには耐オフセット性、耐久性が低下する場合がある。なお、ワックスの融点は、示差走査熱量測定法(DSC)によって求めることができる。すなわち、数 $\text{mg}$ の試料を一定の昇温速度、例えば(10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ )で加熱したときの融解ピーク値を融点とする。

【0071】本発明に用いることができるワックスとしては、例えば固形のパラフィンワックス、マイクロワックス、ライスワックス、脂肪酸アミド系ワックス、脂肪酸系ワックス、脂肪族モノケトン類、脂肪酸金属塩系ワ

ックス、脂肪酸エステル系ワックス、部分ケン化脂肪酸エステル系ワックス、シリコンワニス、高級アルコール、カルナウバワックスなどを挙げることができる。また低分子量ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィンなども用いることができる。特に、環球法による軟化点が70～150℃のポリオレフィンが好ましく、さらには当該軟化点が120～150℃のポリオレフィンが好ましい。

【0072】本発明においてはトナー単独で現像剤となし静電潜像を顕像化する、いわゆる1成分現像法で現像しても良いし、トナーとキャリアを混合してなる2成分現像剤を用いて静電潜像を顕像化する2成分現像法で現像しても良いが、プロセス上トナーに負荷のかかりやすい成分現像方式においても経時で薄層形成性が安定でかつ、帯電量等への劣化も少ないことからより好ましく使用できる。

【0073】また2成分現像法で使用されるキャリアとしては鉄粉、フェライト、ガラスビーズ等、従来と同様のものが挙げられる。なおこれらキャリアは樹脂を被覆したものでもよい。この場合使用される樹脂はポリ弗化炭素、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、フェノール樹脂、ポリビニルアセタール、シリコン樹脂等である。いずれにしてもトナーとキャリアとの混合割合は、一般にキャリア100重量部に対しトナー1.5～10.0重量部程度が適当である。

【0074】また1成分現像方式で用いる場合には特に好ましい。これらは各色の現像剤によって異なったものを使用しても良いが、最終的に各色トナーの帯電量が上記請求項にある通りの帯電量にする必要がある。

【0075】本発明の複数のトナーを製造するにあたっては、上述した様な構成材料をヘンシェルミキサー等の混合機にて混合した後、連続混練機或いはロールニーダー等の混練機にて、加熱混練し、混練物を冷却固化後、粉碎分級し、所望の平均粒径を得る方法が好ましい。他には、噴霧乾燥法、重合法及びマイクロカプセル法等の方法がある。更にこうして得られたトナーを必要に応じて所望の外添剤とヘンシェルミキサー等の混合機にて十分に混合し、トナーを製造することができる。

#### 【0076】

##### (母体トナー製造例)

水	1200部
フタロシアニングリーン含水ケーキ(固形分30%)	200部
カーボンブラック(Printex 35デクサ製)	540部
(DBP吸油量=42ml/100mg、pH=9.5)	

以上をフラッシュャーでよく攪拌する。ここに、ポリエステル樹脂A 1200部を加え、150℃で30分混練後、キシレン1000部を加えさらに1時間混練、水と

ポリエステル樹脂A	100部
上記マスターバッチ	5部
帯電制御剤(オリエント化学:ポントロンE-84)	3部

【発明の実施の形態】以下に実施例及び比較例をあげて本発明について具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例のみに限定されるものではない。また以下の例において、部及び%は、特に断りのない限り重量基準である。

#### 【0077】(ポリエステル樹脂の合成例)

##### 合成例1

攪拌装置、温度計、窒素導入口、流下式コンデンサー、冷却管付き4つ口セパラブルフラスコに、ポリオキシプロピレン(2,2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン740g、ポリオキシエチレン(2,2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン300g、テレフタル酸ジメチル466g、イソドデセニル無水コハク酸80g、1,2,4-ベンゼントリカルボン酸トリ-n-ブチル114gをエステル化触媒とともに加えた。窒素雰囲気下で前半210℃まで常圧昇温し、後半210℃減圧にて攪拌しつつ反応させた。酸価2.3KOHmg/g、水酸基価28.0KOHmg/g、軟化点106℃、T<sub>g</sub>62℃のポリエステル樹脂を得た(以下ポリエステル樹脂Aという)。

#### 【0078】(ポリオール樹脂の合成例)

##### 合成例1

攪拌装置、温度計、窒素導入口、冷却管付きセパラブルフラスコに、低分子ビスフェノールA型エポキシ樹脂(数平均分子量:約360)378.4g、高分子ビスフェノールA型エポキシ樹脂(数平均分子量:約2700)86.0g、ビスフェノールA型プロピレンオキサイド付加体のグリシジル化物(前記一般式(1)においてn+m:約2.1)191.0g、ビスフェノールF 274.5g、p-クミルフェノール70.1g、キシレン200gを加えた。窒素雰囲気下で70～100℃まで昇温し、塩化リチウムを0.1839g加え、更に160℃まで昇温し減圧下でキシレンを留去し、180℃の反応温度で6～9時間重合させて、酸価0.0KOHmg/g、水酸基価70.0KOHmg/g、軟化点109℃、T<sub>g</sub>58℃のポリオール樹脂を得た(以下ポリオール樹脂Aという)。

#### 【0079】

キシレンを除去後、圧延冷却しパルペライザーで粉碎、マスターバッチ顔料を得た。

#### 【0080】

100部
5部
3部

上記材料をミキサーで混合後、2本ロールミルで熔融混練し、混練物を圧延冷却した。その後ジェットミルによる衝突板方式の粉碎機（I-2式ミル；日本ニューマチック工業社製）と旋回流による風力分級（DS分級機；

水

Pigment Yellow 17 含水ケーキ（固形分50%）

をフラッシャーでよく攪拌する。ここに、ポリエステル樹脂A 1200部を加え、150℃で30分混練後、キシレン1000部を加えさらに1時間混練、水とキシレンを除去後、圧延冷却しパルペライザーで粉碎、さら

ポリエステル樹脂A

上記マスターバッチ

帯電制御樹脂A

上記材料をミキサーで混合後、2本ロールミルで熔融混練し、混練物を圧延冷却した。その後、ブラック色の着色粒子製造例と同様に粉碎分級を行い、重量平均径6.

水

Pigment Red 57 含水ケーキ（固形分50%）

以上をフラッシャーでよく攪拌する。ここに、ポリエステル樹脂A 1200部を加え、150℃で30分混練後、キシレン1000部を加えさらに1時間混練、水とキシレンを除去後、圧延冷却しパルペライザーで粉碎、

ポリエステル樹脂A

上記マスターバッチ

帯電制御樹脂A

上記材料をミキサーで混合後、2本ロールミルで熔融混練し、混練物を圧延冷却した。その後、ブラック色の着色粒子製造例と同様に粉碎分級を行い重量平均径6. 8

水

Pigment Blue 15:3 含水ケーキ（固形分50%）

をフラッシャーでよく攪拌する。ここに、ポリエステル樹脂A 1200部を加え、150℃で30分混練後、キシレン1000部を加えさらに1時間混練、水とキシレンを除去後、圧延冷却しパルペライザーで粉碎、さら

ポリエステル樹脂A

上記マスターバッチ

帯電制御樹脂A

上記材料をミキサーで混合後、2本ロールミルで熔融混練し、混練物を圧延冷却した。その後、ブラック色の着色粒子製造例と同様に粉碎分級を行い、重量平均径6. 9  $\mu\text{m}$ のシアン色の着色粒子（C-1）を得た。また各色について上記ポリエステル樹脂Aをポリオール樹脂Aにかえた以外は同じ方法でそれぞれブラック着色粒子（K-2、重量平均径6. 7  $\mu\text{m}$ ）、イエロー着色粒子（Y-2、重量平均径6. 7  $\mu\text{m}$ ）、マゼンタ着色粒子（M-2、重量平均径6. 6  $\mu\text{m}$ ）、シアン着色粒子（C-2、重量平均径6. 6  $\mu\text{m}$ ）を得た。

日本ニューマチック工業社製）を行い、重量平均径6. 5  $\mu\text{m}$ の黒色の着色粒子（K-1）を得た。

【0081】

600部

1200部

に3本ロールで2回パスし、マスターバッチ顔料を得た。

【0082】

100部

5部

5部

6  $\mu\text{m}$ のイエロー色の着色粒子（Y-1）を得た。

【0083】

600部

1200部

さらに3本ロールミルで2回パスしマスターバッチ顔料を得た。

【0084】

100部

5部

5部

$\mu\text{m}$ マゼンタ色の着色粒子（M-1）を得た。

【0085】

600部

1200部

に3本ロールミルで2回パスしマスターバッチ顔料を得た。

【0086】

100部

3部

5部

【0087】（外添剤との混合と得られたトナーの評価）得られた4色の着色粒子100重量部と外添剤として、下記のような疎水性シリカ（I）、疎水性シリカ（III）、疎水性酸化チタン（II）（表1～3）を表4でしめす添加量でヘンシェルミキサーにより混合し、目開き38  $\mu\text{m}$ のメッシュを通過させる事により粗大粒子や凝集物を取り除く事により電子写真用トナーを得た。

【0088】添加剤の例

【表1】

(表-1) 1次粒子径0.01~0.03 $\mu\text{m}$ の疎水化処理されたシリカ

No.	処理剤	疎水化度 (%)	一次粒子径 ( $\mu\text{m}$ )
I-1	ポリジメチルシロキサン	80	0.02
I-2	ヘキサメチルシラザン	70	0.015
I-3	ジメチルジクロロシラン	70	0.02
I-4	ポリジメチルシロキサン	70	0.03
I-5	ポリジメチルシロキサン	50	0.01

【0089】

【表2】

(表-2) 1次粒子径0.01~0.03 $\mu\text{m}$ で比表面積60~140 $\text{m}^2/\text{g}$ の疎水化処理された酸化チタン

No.	処理剤	疎水化度 (%)	一次粒子径 ( $\mu\text{m}$ )	比表面積 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )
II-1	メチルトリメトキシシラン	70	0.02	100
II-2	イソブチルメトキシシラン	80	0.015	125
II-3	テトラデシルトリクロロシラン	60	0.03	80
II-4	イソブチルメトキシシラン	60	0.02	120
II-5	イソブチルメトキシシラン	50	0.01	140

【0090】

【表3】

(表-3) 比表面積20~50 $\text{m}^2/\text{g}$ 、嵩密度100~250 $\text{g}/\text{l}$ の疎水化処理されたシリカ

No.	処理剤	疎水化度 (%)	比表面積 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	嵩密度 ( $\text{g}/\text{l}$ )
III-1	ジメチルジクロロシラン	90	40	120
III-2	ヘキサメチルシラザン	90	35	150
III-3	ヘキサメチルシラザン	80	25	100
III-4	ヘキサメチルシラザン	80	50	250
III-5	ポリジメチルシロキサン	70	40	170

【0091】表-4にその組み合わせと得られたトナーの各種画像評価機での評価結果を示す。

【0092】

【表4】



表4 添加剤処方と現像順

実施例	現像順 色	母体	添加剤種類			添加量			評価値
			(I)	(II)	(III)	(I)	(II)	(III)	
実施例 1	Y M C K	Y-1 M-1 C-1 K-1	1	1	1	0.8 0.8 0.4 1	0.5	1	A-1
実施例 2	Y M C K	Y-2 M-2 C-2 K-2	2	2	2	0.8 0.8 0.4 1	0.5	1.5	A-1
実施例 3	Y M C K	Y-1 M-1 C-1 K-1	3	3	3	1.5 1.3 1.1 0.9	1.5	0.5	A-1
実施例 4	Y C M K	Y-2 C-2 M-2 K-2	4	4	4	0.8 0.8 0.8 0.4	0.3	2	A-1
実施例 5	Y M Y C	K-1 M-1 Y-1 C-1	5	5	5	1.2 1 0.8 0.6	0.5	0.7	A-1
実施例 6	Y M C K	Y-1 M-1 C-1 K-1	1	3	5	1 0.8 0.8 0.4	0.5	1	A-1
実施例 7	Y M C K	Y-1 M-1 C-1 K-1	1	1	1	1 0.8 0.8 0.4	0.5	2	C
実施例 8	Y M C K	Y-2 M-2 C-2 K-2	2	2	2	1 0.8 0.8 0.4	0.5	2.5	D
実施例 9	Y M C K	Y-1 M-1 C-1 K-1	3	3	3	1.5 1.3 1.1 0.9	1.5	1.5	B
実施例 10	Y M C K	Y-1 M-1 C-1 K-1	5	5	5	1.2 1 0.8 0.6	0.5	2	A-2
比較例 1	Y M C K	Y-1 M-1 C-1 K-1	1	1	1	1 1 1 1	0.5	2	A-1
比較例 2	Y M C K	Y-1 M-1 C-1 K-1	2	2	2	1 0.8 0.6 1	0.5	2	A-1
比較例 3	Y M C K	Y-1 M-1 C-1 K-1	3	3	3	1.5 1.3 1.1 0.9	0.5	1	A-1
比較例 4	Y M C K	Y-1 M-1 C-1 K-1	4	4	4	0.8 0.8 0.4 0.2	0	1	A-1
比較例 5	Y M C K	Y-1 M-1 C-1 K-1	5	5	5	0.8 0.4 0.2 0	0.5	1	A-1

【0093】二成分系現像剤で画像評価する場合は、シリコーン樹脂により0.3 $\mu$ mの平均厚さでコーティングされた平均粒径50 $\mu$ mのフェライトキャリアを用い、キャリア100重量部に対し各色トナー5重量部を容器が転動して攪拌される型式のターブラーミキサーを用いて均一混合し帯電させて、現像剤を作成した。

【0094】(トナー評価機)得られたトナーは一成分現像剤をフルカラーレーザープリンター イプシオ カラー5000(リコー社製、OPCベルト、中間転写ベルト、ステアリン酸亜鉛微量塗布機構付き、評価機A-1、ステアリン酸亜鉛塗布機構なし、評価機A-2)改造機、イプシオカラー2100(リコー社製、OPCベルト、中間転写ドラム、ステアリン酸亜鉛微量塗布機構セット、評価機B)改造機、もしくは図1に示す試験機

(OPCドラム、中間転写ドラム、ステアリン酸亜鉛微量塗布機構付き評価機C)改造機、2成分系現像剤についてはフルカラーレーザー複写機イマジオカラー2800(リコー社製、中間転写ドラム、中間転写ベルト、マルス塗布機構付き、評価機D)により評価した。評価機A、B、Cの現像部は弾性体からなる現像スリーブと層厚規制のステンレスブレードからなる非磁性一成分現像ユニットを搭載している。また、4種のすべての評価機は感光体上の静電潜像の極性と非磁性一成分現像剤の極性とが同一である反転現像方式である。

【0095】(評価項目)いずれの項目も初期及び5%画像面積の画像チャートを10000枚まで連続でランニングした後、以下に述べる評価を行った。

【0096】1) 転写チリ

プリントされた画像を30倍ルーペで画像エッジ部のチリの状態を観察した。○はチリがほとんどなくシャープな画像で、△は若干見られるが鮮明さに欠け、×はひどくシャープで鮮明な画像でなく、ひどいのは地汚れに見られた。

【0097】2) 転写ボツキ

プリントされた画像を目視、30倍ルーペで画像ベタ部の転写抜け(ボツキ)の状態を確認した。○はボツキがなく良好な画像で、△は若干みられるが目視では確認できない程度、×は目視でも確認ができ、色むら等が発生している状態であった。

【0098】3) 地肌汚れ

白紙画像を現像中に停止させ、現像後の感光体上の現像剤をテープ転写し、未転写のテープの画像濃度との差を938スペクトロデンシトメーター(X-Rite社製)により測定。

【0099】4) その他

その他画像、現像部の確認を以下のものについて行っている。このうち特に問題となったものは特記した。

【0100】薄層形成性：現像スリーブ上トナーの薄層性は目視による観察を行なった。白スジが多数発生し、画像にもスジとしてでてしまっているものもあった。

トナー補給性：ベタ画像を出し、濃度の追従性を確認し

た。

m/a、TC：現像部のうち、一成分現像方式についてはスリーブ上で一定面積あたりのトナー量、二成分現像方式についてはトナー濃度を確認した。ひどいものは初期に比べ変化量が激しく、トナー供給量が増え地肌汚れとなってしまった。

【0101】5) 物性測定

6-1) [粒径]

トナーの粒径は、コールターエレクトロニクス社製の粒度測定器「コールターカウンターTA11」を用い、アパーチャー径100 $\mu$ mで測定した。重量平均粒径は上記粒度測定器により求めた。

【0102】6-2) [帯電量]

2成分現像剤の場合：現像剤6gを計量し、密閉できる金属円柱に仕込みブローして帯電量を求める。トナー濃度は4.5～5.5wt%に調整する。1成分トナーの場合：現像ローラ(スリーブ)上にトナーを搬送させ、各環境下での吸引トリボ測定法にて測定した。なお、温湿度は23℃50%の条件で行っている。上記の通り実施した実施例1～10、比較例1～5についてまとめたものを表5に示す。

【0103】

【表5】

		母体	初期				10000枚プリント後				ヘタ速乾性	濃度形成性
			帯電量	チリ	ボツツキ	かぶり	帯電量	チリ	ボツツキ	かぶり		
実施例1	Y	Y-1	-30	○	○		-26	○	○		○	○
	M	M-1	-28			0.01	-24			0.01		
	C	C-1	-25				-22					
	K	K-1	-23				-20					
実施例2	Y	Y-2	-38	○	○		-30	○	○		○	○
	M	M-2	-33			0.02	-29			0.03		
	O	O-2	-30				-26					
	K	K-2	-28				-24					
実施例3	Y	Y-1	-33	○	○		-28	○	○		○	○
	M	M-1	-31			0.01	-26					
	C	C-1	-29				-25					
	K	K-1	-26				-22					
実施例4	Y	Y-2	-29	○	○		-24	○	○		○	○
	C	C-2	-26			0.01	-21			0.02		
	M	M-2	-24				-19					
	K	K-2	-22				-18					
実施例5	Y	Y-1	-31	○	○		-26	○	○		○	○
	M	M-1	-29			0.02	-23			0.01		
	Y	Y-1	-27				-20					
	C	C-1	-25				-18					
実施例6	Y	Y-1	-32	○	○		-28	○	○		○	○
	M	M-1	-29			0.01	-26			0.01		
	C	C-1	-26				-25					
	K	K-1	-24				-22					
実施例7	Y	Y-1	-30	○	○		-26	△	△		○	○
	M	M-1	-28			0.01	-24			0.03		
	C	C-1	-25				-22					
	K	K-1	-23				-20					
実施例8	Y	Y-2	-26	○	○		-24	○	○		○	○
	M	M-2	-24			0.02	-22			0.01		
	C	C-2	-23				-20					
	K	K-2	-22				-19					
実施例9	Y	Y-1	-33	○	○		-28	○	△		○	○
	M	M-1	-31			0.01	-26			0.03		
	C	C-1	-29				-25					
	K	K-1	-26				-22					
実施例10	Y	Y-1	-32	○	○		-28	○	△		○	○
	M	M-1	-29			0.03	-23			0.02		
	C	C-1	-36				-20					
	K	K-1	-24				-18					
比較例1	Y	Y-1	-30	×	×	0.01	-26	△	×	0.01	○	○
	M	M-1	-29				-26					
	C	C-1	-30				-25					
	K	K-1	-31				-26					
比較例2	Y	Y-1	-36	×	○		-30	×	○		○	○
	M	M-1	-33	○重ね部 その他○	○	0.02	-29	○	○	0.01		
	O	O-1	-30				-26					
	K	K-1	-35				-29					
比較例3	Y	Y-1	-35	○	○	0.03	1000枚プリント時で白スジ悪く終了					
	M	M-1	-33									
	C	C-1	-32									
	K	K-1	-30									
比較例4	Y	Y-1	-35	○	○	0.01	-18			0.2	○	×
	M	M-1	-33				-19					M/A暴走
	C	C-1	-32				-16					
	K	K-1	-30				-18					
比較例5	Y	Y-1	-28	○	○	0.1	-20	○	○	0.15	×	○
	M	M-1	-23				-18					
	C	C-1	-22				-17					
	K	K-1	-19				-15					

## 【0104】

【発明の効果】以上、詳細かつ具体的な説明から明らかに、本発明によれば、中間転写方式かつ接触（2次）転写方式を使用するフルカラー画像の生成において、イエロー、シアン、マゼンタ、ブラックである4色のトナーにおいて少なくとも定められた3種類の外添剤を使用し、その添加量及び、トナー帯電量現像順に最適化することで転写チリ、及び転写抜け（転写ボツツキ）、地肌かぶりのない再現性の高い画像を供給することが出来、かつ経時にわたって安定した画像を供給することができる。

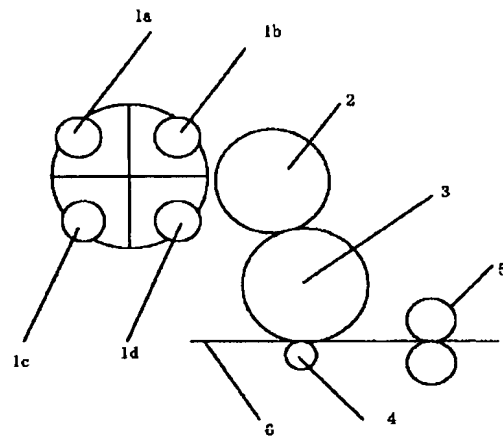
## 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明で使用することのできるカラー画像記録方式の一例の説明図である。

## 【符号の説明】

- 1 a ~ 1 d : 各色現像器
- 2 : 感光体
- 3 : 中間転写体
- 4 : 転写バイアスローラ
- 5 : 定着器
- 6 : 転写材

【図1】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7	識別記号	F I	テーム(参考)
G 0 3 G 15/16	1 0 3	G 0 3 G 9/08	3 3 1
			3 6 1

(72) 発明者	八木 慎一郎	F ターム(参考)	2H005 AA01 AA08 AA21 CA08 CA15
	東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式		CB07 CB13 EA01 EA05 EA10
	会社リコー内		2H030 BB02 BB24 BB42 BB53 BB63
(72) 発明者	南谷 俊樹		2H200 FA02 GA24 GA34 GA46 GA47
	東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式		GA50 GB02 GB03 GB12 GB13
	会社リコー内		HA02 HB12 HB22 JA02 JA08
			JA29 JC04 JC12 LB01 LB39
			PA12 PA14 PA26